

不足当量分析法による希土類元素等の定量に関する研究

著者	加藤 正明
号	905
発行年	1989
URL	http://hdl.handle.net/10097/25046

氏名・(本籍)	かとうまさあき 加藤正明
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 9 0 5 号
学位授与年月日	平 成 元 年 3 月 10 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
最 終 学 歴	昭和55年 3 月 東北大学大学院理学研究科 (博士課程前期 2 年の課程) 化学専攻修了
学位論文題目	不足当量分析法による希土類元素等の定量に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 吉 原 賢 二 教 授 鈴 木 信 男 教 授 伊 藤 翼 教 授 楠 勲 教 授 吉 越 昭

論 文 内 容 要 旨

- 第 1 章 序論
- 第 2 章 希土類元素の不足当量分離
- 第 3 章 希土類元素等の不足当量分析
- 第 4 章 ランタンを担体とする希土類元素の多元素同時定量
- 第 5 章 希土類元素の多元素同時不足当量分析
- 第 6 章 CDD 法によるユウロピウムとテルビウムの同時定量
- 第 7 章 不足当量分離の機器中性子放射化分析への応用
- 第 8 章 総括

論文内容要旨

第1章 序論

希土類元素は、エレクトロニクス、オプトエレクトロニクス等の先端技術分野に広く応用されている。また、希土類元素は、高純度化することにより、従来隠されていた新機能を発現し、機能性材料としての役割が増大すると期待されており、新規用途を開発する計画も積極的に進められている。そこで、材料特性の評価のためだけでなく、高純度化技術の評価のために、微量の希土類元素の分析法の開発が必要とされている。

不足当量分離を用いる放射能利用分析法（不足当量分析法）は、試料中の目的元素の全量と反応するのに必要な量よりも少ない量（これを不足当量という）の試薬を用いて、目的元素の一部の一定量を分離（不足当量分離したことに相当する）し、分離した部分の放射能測定のみにより目的元素を定量する。不足当量分析法は、化学分離操作を用いながら、目的元素の化学収率を求める必要がなく、正確で再現性の高い分析が行える。さらに、この分析法の原理を放射化分析に適用することにより、感度も向上するため、微量の希土類元素の精度のよい定量には、不足当量分析法が最も適している。

不足当量分析法で希土類元素を正確に、再現性よく定量するためには、不足当量の試薬が、希土類元素と一定の割合で正確に反応し、この一定量が再現性よく分離されなければならない。コンプレクサン（アミノポリカルボン酸）は、全希土類元素と極めて安定な水溶性のキレート錯体を形成し、かつ、希土類元素との錯体の安定度定数は漸進的に変化する。そこで本研究では、コンプレクサンを不足当量試薬としたキレート抽出系で、希土類元素の不足当量分離を確立する。また、確立した分離を、不足当量分析法の放射化法と RI（放射性同位元素）添加法に適用し、電子・通信材料中の希土類元素を定量する。一方、希土類元素のように化学的性質の類似した複数の元素が、1回の不足当量分離操作により、同時に、再現性よく分離できるならば、これらは、個別に分離することなく、定量することができる。そこで本研究では、コンプレクサンを用いる不足当量分離による、希土類元素の多元素同時分離を検討し、希土類元素の多元素同時定量法を確立する。

第2章 希土類元素の不足当量分離

不足当量のコンプレクサンによる希土類元素の水溶性の錯体の錯形成平衡と、過剰量のキレート試薬による抽出平衡を利用した、希土類元素の不足当量分離を確立した。まず、不足当量分離の最適条件を、

- (1) コンプレクサンとの錯体の安定度定数と、希土類元素の分配比
- (2) コンプレクサンとの錯体の安定度定数と、キレート抽出定数
- (3) 不足当量分離の pH と、キレート試薬濃度

の関係から推定するための条件式を導いた。次に、希土類元素にランタン、コンプレクサンに

は、不足当量分離に最も適していると考えられる、ジエチレントリアミン五酢酸 (DTPA) と、コンプレクサンの中では最も一般的な、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) を選び、この条件式を用いて不足当量分離の条件を求めた。その結果、ランタンは、DTPA-テノイルトリフルオロアセトン (HTTA) 系、EDTA-8-オキシキノリン系で不足当量分離できることが示された。また、EDTA-8-オキシキノリン系、DTPA-HTTA 系におけるランタンの不足当量分離の最適条件を実験的に求め、導いた条件式が、希土類元素の不足当量分離の最適条件の推定に、有用であることを実証した。さらに、不足当量分離を行なう操作として、

- (a) 不足当量マスキング：キレート抽出系における、不足当量のコンプレクサンによる希土類元素のマスキング
- (b) 不足当量置換：キレート抽出系における、不足当量のコンプレクサンによる希土類元素の逆抽出

が行えることを示した。一方、条件式を用いて、ランタン以外の希土類元素の不足当量分離の条件を、EDTA-8-オキシキノリン系、DTPA-HTTA 系で求め、ランタン以外の希土類元素も、これらの分離系で不足当量分離できることを示した。この結果より、希土類元素の不足当量分離として、

- (1) 個々の希土類元素の不足当量分離
- (2) 不足当量分離を用いた、希土類元素の多元素同時分離
 - (a) ランタンを担体とする希土類元素の多元素同時分離
 - (b) 希土類元素の多元素同時不足当量分離

が行えることを明らかにした。

第3章 希土類元素等の不足当量分析

第2章で確立した、EDTA-8-オキシキノリン系、DTPA-HTTA 系の希土類元素の不足当量分離を、不足当量分析法の放射化法と RI 添加法に応用し、種々の電子・通信材料中の希土類元素等を定量した。

- (1) 第2章で確立した不足当量分離の有用性を調べるため、放射化法により、NBS 標準物質、オーチャード・リープス (SRM-1571)、スピナッチ (SRM-1570) 中のランタンを定量した。定量値は文献値と一致し、再現性も優れていることが示された。これより、コンプレクサンを用いる不足当量分離が、微量の希土類元素の定量に有効であることを明らかにした。
- (2) フッ化物系光ファイバの光伝送特性を低下させる損失要因には、材料固有の損失の他に、ファイバの構造欠陥、原料の不純物による吸収損失がある。材料化学的な見地からは、不純物による吸収損失の低減化が最も重要であり、特に伝送損失の大きなプラセオジウム、ネオジウムの除去と、使用する原料中のこれら元素の定量が望まれている。ここでは、原料の1つであるランタン化合物中の、微量のプラセオジウムとネオジウムの不足当量分析を検討した。 α -ヒドロキシイソ酪酸を溶離剤とする陽イオン交換分離系で、ランタンからのプラセオジウム、ネ

オジウム等の分離条件を求めることにより、放射化法による、ランタン化合物中の ng 量のプラセオジウムとネオジウムの定量を可能とした。また、酸化ランタンとフッ化ランタン中のプラセオジウムとネオジウムを定量し、本法が、光ファイバ材料の評価に使用できることを示した。

(3) 半導体材料中に含まれるウラン、トリウム及びその娘核種が放出する α 粒子によって、半導体メモリーの蓄積データが反転する、いわゆるソフトエラーの起こる可能性が指摘され、半導体メモリーの信頼性に重大な問題となった。信頼性の高い半導体メモリーを製造するためには、半導体材料中の、ppb あるいはサブ ppb レベルのウラン、トリウムの含有量を正確に定量し、ソフトエラーによる誤動作の確率を評価する必要がある。このため、半導体材料中の微量のウラン等の定量法の開発が望まれている。ここでは、 ^{235}U の核分裂生物の ^{140}Ba の壊変により、希土類元素のランタンの放射性核種、 ^{140}La が生成することに着目し、 ^{140}Ba と ^{140}La の放射平衡を利用したウランの不足当量分析法を確立した。これらは、

- (a) 中性子放射化後、 ^{140}Ba を化学分離し、 ^{140}Ba と ^{140}La との放射平衡の成立を待って、 ^{140}La を DTPA-HTTA 系で不足当量分離する、
- (b) 中性子放射化後、 ^{140}Ba と ^{140}La との放射平衡の成立を待って、 ^{140}La を DTPA-HTTA 系で不足当量分離する、
- (c) 中性子放射後、 ^{140}Ba を硫酸イオンを用いて、不足当量沈澱分離する

方法である。上記の方法により、モリブデン中のウランを定量し、いずれの方法でも、ウランが正確に定量できることを示した。また、定量法(a)、(b)はマトリクスの除染係数に優れており、微量分析に適していること、定量法(c)は、前者より、除染係数が劣っており、 γ 線スペクトロメリーの使用が必要であることがわかった。またこれらの不足当量分析法が、ソフトエラー評価のためのウランの定量に使用できることも明らかにした。

(4) 高温酸化物超伝導体では構成元素の組成により、超伝導特性が大きく変化する。製造条件の決定、超伝導メカニズムの解明のため、構成元素の高精度組成分析が現在重要な課題となっている。ここでは、高精度組成分析法の開発を目的として、RI 添加法の最適定量条件を求めた。1%以内の誤差で定量するための条件として、

- (a) 比較標準試料中の目的元素量を分析試料中の目的元素量にできる限り近い値を選ぶ、
- (b) 無担体放射性同位元素を使用する

必要があることを明らかにした。また、この結果をもとに、無担体 ^{88}Y を用いた RI 添加法により、Y-Ba-Cu 系、Y-Ba-Sr-Cu 系酸化物超伝導体のイットリウムを定量した。

第4章 ランタンを担体とする希土類元素の多元素同時定量

希土類元素のうちで、コンプレクサンとの錯体の安定度定数が最も小さいランタンを担体とし、不足当量分離することにより、ランタンより安定度定数が100倍以上大きな微量の希土類元素を、定量的に分離する方法（ランタンを担体とする希土類元素の多元素同時分離）を検討し、希土類元素の多元素同時定量法を確立した。すなわち希土類元素にユウロピウムとテルビウム

を選び、DTPA-HTTA 系で同時分離の条件を求めた。その結果、ランタンを担体として不足当量分離することにより、微量のユウロピウムとテルビウムが定量的に分離されることが明らかになった。次に、この同時分離を応用した放射化法により、NBS 標準物質、オーチャード・リープス中のユウロピウム、テルビウムとランタンを定量し、多元素同時定量法の有用性を示した。

第5章 希土類元素の多元素同時不足当量分析

コンプレクサンとの錯体の安定度定数と、キレート抽出定数がよく似た複数の希土類元素を、これの全量に対して不足当量のコンプレクサンにより、同時に分離する方法（多元素同時不足当量分離）を検討し、希土類元素の多元素同時不足当量分析法を確立した。まず、多元素同時不足当量分離の最適条件を求めるための条件式を導き、DTPA-HTTA 系におけるユウロピウムとテルビウムの同時不足当量分離に適用した。これより、ユウロピウムとテルビウムの同時不足当量分離が可能であることが示された。さらに、実験により得た分離条件から、条件式の有用性を実証した。また、多元素同時不足当量分離を応用した放射化法により、NBS 標準物質、オーチャード・リープス中の、ユウロピウム、テルビウムを定量し、多元素同時不足当量分析法の有用性を示した。また、第4章で確立した同時定量法との比較から、2つの定量法の特徴と問題点を明らかにした。さらに、サマリウム、ユウロピウム、テルビウム、イッテルビウムの4元素系にも適用し、2元素以上の多元素同時不足当量分析も可能であることを示した。

第6章 CDD 法によるユウロピウムとテルビウムの同時定量

第5章で確立した多元素同時不足当量分離を Concentration Dependent Distribution (CDD)法に適用し、ユウロピウムとテルビウムを同時定量した。すなわち、コンプレクサンとの錯体の安定度定数の比の異なる DTPA-HTTA, EDTA-HTTA 不足当量分離系を用いて、以下の方法により、ユウロピウムとテルビウムを同時定量した。

- (1) ユウロピウムとテルビウムを、各々の放射性同位元素 (^{154}Eu , ^{160}Tb) で標識し、2つの不足当量分離系で、各元素の分離比を求める。これによりユウロピウムとテルビウムを定量する。
- (2) テルビウムを、放射性同位元素 (^{160}Tb) で標識する。2つの不足当量分離系で、テルビウムの分配比を求める。この分配比から、ユウロピウムの分配比を、第5章で導いた関係式を使用して求め、(1)と同様にして定量する。
- (3) ユウロピウムを、放射性同位元素 (^{154}Eu) で標識する。2つの不足当量分離系で、ユウロピウムの検量線を作製する。これを使用してユウロピウムとテルビウムを定量する。

いずれの方法によっても、ユウロピウムとテルビウムが同時定量できることを示した。また定量法(2), (3)は、放射能測定に使用可能な放射性同位元素がない元素の定量に有効であることが明らかになった。

第7章 不足当量分離の機器中性子放射化分析への応用

不足当量分析法の直接法と機器中性子放射化分析のフラックス・モニター（コンパレータ）法を組み合わせ、中性子放射化分析法を確立した。これは、直接法から求めた目的核種の生成放射能の全計数率と、核定数のよく知られた核種（コンパレータ）の計数率から求めた中性子放射化条件を用いて、目的元素を定量する方法である。ここでは、本法、コンパレータ法、及び不足当量分析法の放射化法により、NBS 標準物質、オーチャード・リープスとスピナッチ中のランタンを定量し、本法の特徴と有用性を示した。次に本法を酸化ランタン中のユウロピウムの定量に適用した。また第4章、第5章で確立した多元素同時分離を併用して、NBS 標準物質、オーチャード・リープス、スピナッチ、パイン・ニードルズ（SRM-1575）、トマト・リープス（SRM-1573）中のランタン、ユウロピウム、テルビウムを同時定量した。これらの結果から、種々の不足当量分離を併用することにより、1元素の定量だけでなく、複数の希土類元素の逐次定量や、多元素同時定量に、本法が有効であることを示した。

第8章 総括

以上の結果をまとめた。

論文審査の結果の要旨

加藤正明提出の論文は希土類元素等の定量を不足当量分析法を用いて高感度にかつ精度よくおこなったものである。

最近種々の電子通信材料の発展は驚異的ともいえるものであるが、高純度の材料が要求される一方で、それに密接に関連して高感度にかつ精度よくおこなえる分析法が材料評価のために不可欠である。しかし従来とくに電子通信材料ということを意識して系統的に希土類元素等の分析をおこなった例は乏しい。本研究ではこの点に着目し、電子通信材料中の希土類元素やウランの微量分析を不足当量法によって精度よくおこなうための条件を検討し、さらにそれを実際の試料の分析に応用して満足すべき結果を得たものである。

まずコンプレキサンを用い希土類元素を抽出によって不足当量分離する条件について詳細な検討をおこなった。コンプレキサンとしてはジエチレントリアミン五酢酸とエチレンジアミン四酢酸を選び、錯形成の安定度定数と分配比、キレート抽出定数、このさいの pH やキレート試薬の濃度の関係を記述する条件式を定めた。この結果ランタンは DTPA-HTTA 系, EDTA-オキシシン系で不足当量分離できることが示された。また不足当量マスキング, 不足当量置換等も検討した。

これより種々の希土類元素等の不足当量分離をおこない、放射化法と RI 添加法を用い、種々の電子材料中の希土類元素等を定量できた。たとえばフッ化物系ファイバー中の光損失の原因となるプラセオジウム、ネオジウムの定量、半導体中でいわゆるソフトエラーの原因となるウランの定量等は本定量法の特徴を生かしたすぐれた分析法であることが実証された。

またこの方法が希土類元素の多元素同時定量に使用できること詳細に検討した点も本研究での重要な成果である。

以上加藤正明提出の論文は電子通信材料中の希土類元素等に不足当量分析法を適用し、微量不純物に対する精度のよい定量法を確立したもので、本人が自立して研究活動をおこなうに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって加藤正明提出の論文は理学博士の論文として合格とみとめる。